CHEMIE

Ueber den Einfluß von Fremdoxyden u. Fremdmetallen auf die Sauerstofftension von Oxyden.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Walter Meier

aus Münster i. Westf.

1935

Gutenberg-Druckerei Suhrbier & Bröcker, Münster (Westf.), Rosenplatz 10

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Februar 1935.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0067

Frühere Arbeiten über die Beeinflussung von Sauerstoffdrucken und untersuchte Systeme.

In den Untersuchungen von R. Schenck und seinen Mitarbeitern (1) wurde festgestellt, daß sich die Oxydations- und Reduktionsgleichgewichte 1. durch den Verteilungsgrad des Metalles und 2. durch den Zusatz von Fremdoxyden, die mit dem Oxyd des Metalles Mischkristalle oder Verbindungen zu bilden vermögen, beeinflussen lassen. Die Aenderung der Bodenphase, die in einem solchen Falle eintritt, bedingt notwendig eine Verschiebung des chemischen Potentials. Oder anders ausgedrückt, die Entstehung einer Verbindung oder eines Mischkristalls, an der das zu messende Oxyd beteiligt ist, bedingt eine Aenderung des Sauerstoffdruckes. Eine Erhöhung der Sauerstofftension tritt ein, wenn eine niedere Oxydationsstufe des Metalls mit dem zugesetzten Fremdoxyd reagiert, und eine Erniedrigung, wenn das höhere Oxyd mit dem Fremdoxyd Mischkristall- oder Verbindungsbildung eingeht. Außerdem kann im ersten Fall auch das höhere Oxyd, im zweiten das niedere mit dem zugesetzten irgendwie reagieren. Dann hängt es ganz von der Beständigkeit der verschiedenen Mischkristalle bezw. Verbindungen ab, wie groß die Erhöhung oder Erniedrigung der Sauerstofftension ist.

Die Reaktionen verlaufen etwa nach folgendem Schema:

$$\text{I. } 2\ MeO_2 \rightleftharpoons 2\ MeO + O_2$$

$$\text{II. } 2\ MeO \rightleftharpoons 2\ Me + O_2$$

Tritt die Verbindungs- oder Mischkristallbildung auf der linken Seite der Gleichungen ein, so erfolgt eine Erniedrigung, tritt sie auf der rechten Seite auf, so resultiert eine Erhöhung des Sauerstoffdruckes.

Analoge Gedankengänge wurde von R. Schenck mit H. Pardun (2), H. Vögler und J. Hofmann auch bei den Sulfiden verfolgt. Bei diesen lassen sich nach den gleichen Principien die Schwefeltensionen verschieben.

Die Messung der Sauerstoffdrucke erfolgte, da niedrige Sauerstofftensionen vorlagen, indirekt durch die Messung einer Kohlenoxyd-Kohlendioxyd Atmosphäre über festen Bodenkörpern.

Direkt wurden die Sauerstoffdrucke von R. Schenck und F. Kurzen bei Untersuchungen am Palladiumoxyd und Kupferoxyd festgestellt. Die Systeme:

$PdO \cdot 8\ SiO_2$, $PdO \cdot Al_2O_3$, $2\ PdO \cdot Al_2O_3$, $PdO \cdot 8\ Al_2O_3$, $3\ CuO \cdot Fe_2O_3$, $3\ CuO \cdot Cr_2O_3$, $3\ CuO \cdot Mn_2O_3$, $3\ CuO \cdot Al_2O_3$

gaben eine volle Bestätigung der vor allem von R. Schenck und H. Roters (1) angestellten Ueberlegungen.
Ihre Fortführung war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Zunächst wurde die Beeinflussung der Sauerstofftension von Mangandioxyd in Gegenwart von Erdalkalioxyden und Zinkoxyd untersucht. Doch wurden diese Untersuchungen wegen zu langer Dauer nicht bis zum Ende durchgeführt.

Die Ueberlegung, Legierungsbildung als Fall von Mischkristall- bezw. Verbindungsbildung anzusehen, erschloß eine ganz neue Versuchsreihe, die den Hauptteil dieser Arbeit ausmacht.

Untersucht wurden folgende Systeme:

1. CuO : Ag
2. CuO : Au
3. CuO : Pd
4. CuO : Pt
5. CuO : Rh

Methodik und Versuchsanordnung.

Zur Untersuchung der durch Zuschläge hervorgerufenen Aenderung der Sauerstofftension der Oxyde wurden die Gleichgewichte zwischen Bodenkörper und der Gasphase bei konstanter Temperatur studiert. Es ergaben sich daraus Abbaudiagramme, die es ermöglichten, über die im Gleichgewicht beteiligten Phasen und damit über eine etwa erfolgte Aktivierung etwas auszusagen.

Die für diese Untersuchungen benutzte Versuchsanordnung entsprach der im hiesigen Laboratorium üblichen und bewährten Anordnung. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in der Abhandlung von R. Schenck und Th. Dingmann (3).

Die Apparatur bestand aus zwei elektrischen Oefen von je 30 cm Länge mit Magnesiumoxydfüllung. Zwecks besserer Temperaturkonstanz enthielten diese einen Kern aus Sichromalstahl, der es gestattete Versuchstemperaturen von 1100° C. anzuwenden. In den zwei nebeneinander liegenden Durchbohrungen dieser Kerne lagen die einseitig geschlossenen Pythagorasrohre, die den eigentlichen Reaktionsraum darstellen. Weiter gehörten zur Apparatur: ein 3 L Rundkolben aus starkwandigem Glas, der als Sauerstoffgasometer diente, eine Töplerpumpe zur Gasabnahme und Prüfung auf Hochvakuum, eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe zum Evakuieren der Apparatur, ein geeichtes Gasvolumengefäß mit geschlossenem Manometer zur quantitativen Gasmessung und eine Entwicklungsapparatur für Sauerstoff. Jedes Reaktionsrohr besaß ein Manometer, das den Reaktionsverlauf überwachen ließ. Die ganze Apparatur war verblasen bis auf die Reaktionsrohre, die durch Glasschliffe angesetzt und mit Picein abgedichtet wurden. Die einzelnen Teile konnten durch dichtschließende Hochvakuumhähne (Leybold) gegeneinander abgeschlossen werden. Die Schiffchen aus geschmolzenem Aluminiumoxyd mit der zu untersuchenden Substanz lagen stets in der Zone konstanter Temperatur des Ofens, die dauernd überprüft wurde. Sie betrug bei 900—1050° C etwa 4 cm, die Länge des Bodenkörpers war gleich $1^1/_2$—$2^1/_2$ cm. Zum Heizen der Oefen diente der Stadtstrom, dessen Spannungsschwankungen durch eine zwischengeschaltete Akkumulatornbatterie ausgeglichen wurden. Auf diese Weise wurden im Laufe eines Tages Temperaturschwankungen von 2° C nicht überschritten. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Platin/Platin-Rhodium Thermoelement mit geeichtem Millivoltmeter. Das Thermoelement war so in die enge Durchbohrung des Sichromalkernes eingeführt, daß die Lötstelle gerade über der Substanz lag.

Eichung der Apparatur.

Durch Auswägen mit Quecksilber bezw. luftfreiem Wasser wurde der Rauminhalt des geschlossenen Manometerschenkels und des Gasvolumengefäßes festgestellt. Die Eichung der übrigen Teile geschah mit Hilfe des geeichneten Gasvolumengefäßes und Manometers unter Anwendung des Gesetzes von Boyle-Mariotte.

Das Versuchsmaterial und seine Herstellung.

I. Bodenkörper.

Da nach den Arbeiten Schencks und seiner Mitarbeiter (4), selbst kleinste Zuschläge zu den reagierenden Metallen Beeinflussungen der Gleichgewichtslagen ergaben, wurde streng darauf geachtet, daß die benutzten Materialien keine Verunreinigungen enthielten. Deshalb wurden als Ausgangsstoffe nur Präparate von Merck „pro analysi" verwandt. Zur Herstellung der Oxyde wurden im allgemeinen Nitrate gebraucht. Sie wurden zuerst in einer Porzellanschale an der Luft verglüht, bis der allergrößte Teil in das Oxyd übergegangen war und darauf durch Glühen im strömenden Sauerstoff von den letzten Spuren Nitrat befreit.

1. Mangandioxyd.

a) Aus dem Nitrat durch Verglühen.

Mangancarbonat von Merck p. a. wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und schwach geglüht, bis keine Stickoxyddämpfe mehr entstanden. Das Mangandioxyd wurde dann im strömenden Sauerstoff bei ca. 500° C konstant geglüht. Die Nitratprobe mit Diphenylamin verlief negativ.

b) Durch Oxydation der Mangannitratlösung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Die Mangannitratlösung wurde ammoniakalisch gemacht und in der Wärme solange mit Wasserstoffperoxyd versetzt, bis alles Mangan als Braunstein ausgefallen war. Der Niederschlag

wurde mehrmals mit heißem Wasser dekantiert, abfiltriert und nochmals etwa 20 mal mit heißem Wasser gewaschen. Das gut trocken gesaugte Mangandioxyd wurde jetzt im Vakuum bei vorgelegter konzentrierter Schwefelsäure bei ca. 200° C getrocknet. Anschließend wurde es im Achatmörser fein gepulvert und nochmals 24 Stunden im Vakuum bei 200° C über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Substanz erwies sich als hygroskopisch. Die Analyse in Form von Pyrophosphat ergab 64,6 % Mangan gegenüber einem theoretischen Wert von 63,19 % Mangan. Der Bodenkörper hatte also die Zusammensetzung: $MnO_{1,88}$.

2. Mangandioxyd + Fremoxyde.

Es wurden Nitratlösungen der betreffenden Komponenten zusammengegossen, zur Trockne eingedampft und zuerst an der Luft geglüht, bis keine Stickoxyde mehr auftraten. Nach dem Pulvern im Achatmörser, wurde das Gemisch im strömenden Sauerstoff bei ca. 600° C konstant geglüht. An MnO_2 · Fremoxydmischungen wurden hergestellt:

$CaO \cdot MnO_2$, $BaO \cdot 3\,MnO_2$, $SrO \cdot 3\,MnO_2$, $ZnO \cdot 3\,MnO_2$.

3. Kupferoxyd.

Bei der Herstellung von reinem Kupferoxyd diente Merck'sches Kupfersulfat p. a. als Ausgangsprodukt. Es wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit wenig Schwefelsäure angesäuert. Dann wurde mit 4 V Spannung bei ca. 70° C elektrolysiert, das abgeschiedene Kupfer 6—7 mal mit Wasser gewaschen und dann in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und schwach geglüht, bis keine Stickoxyde mehr auftraten. Nach dem Pulvern im Achatmörser wurde das so dargestellte Kupferoxyd im strömenden Sauerstoff bei ca. 600° C konstant geglüht, bis Nitrate nicht mehr nachzuweisen waren.

4. Kupferoxydul,

wurde nach den Angaben von Fehling (5) dargestellt. 1 Gwtl. Merck'sches Kupfersulfat p. a. wurde in 14 Gwtl. Wasser gelöst.

Weiter wurde eine Lösung hergestellt, die in 100 ccm 34,6 g Seignettesalz und 10,3 g Aetznatron enthielt. Beim Vermischen gleicher Volumina beider Lösungen entstand eine lasurblaue klare Flüssigkeit. Es wurde noch etwa das gleiche Volumen Wasser und ferner soviel einer 1%igen Traubenzuckerlösung zugegeben, daß auf 1 Gwtl. Kupfersulfat mindestens 0,12 Gewichtsteile Zucker kamen. Man hatte dann das Gewichtsverhältnis: 1 Gwtl. $CuSO_4$ + 5 Gwtl. Seignettesalz + 1,5 Gwtl. NaOH + 0,12 Gwtl. Traubenzucker. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und etwa 2 Minuten im Kochen erhalten. Das ausgefallene Kupferoxydul wurde abgenutscht und mit heißem Wasser gut gewaschen. Anschließend wurde gut trocken gesaugt und im Vakuum bei ca. 100° C über Phosphorpentoxyd 48 Stunden getrocknet.

5. Silber.

63 g Silbernitrat wurden in 1200 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm Formalin (40 %) versetzt. In die Mischung ließ man langsam unter stetem Umrühren 1000 ccm einer 4%igen Lösung reiner Kalilauge (40 g KOH) eintropfen. Der gebildete Silberschlamm wurde dekantiert,, abgenutscht und reichlich mit heißem Wasser gewaschen. Dann wurde er zuerst an der Luft bei 150° C und anschließend noch längere Zeit im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 150° C getrocknet.

6. Gold.

7,2 g Feingold wurden in Königswasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure eingedampft, bis geringe Mengen Goldchlorür bezw. Gold sich ausschieden; dann wurde tropfenweise soviel Königswasser zugesetzt, bis wieder Lösung eintrat. Die klare aber noch Salzsäure enthaltende Flüssigkeit wurde mit 700 ccm Wasser verdünnt und nach 24stündigem Stehen vom Chlorsilber abfiltriert. Die zurückbleibende Lösung wurde mit Oxalsäure versetzt und 48 Stunden bei 50° C stehen gelassen. Das Gold schied sich dann in feinen Blättchen ab. Es wurde zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und schließlich scharf abgenutscht. Endlich wurde das

Gold an der Luft bei 170—180° C getrocknet und die letzten Spuren Feuchtigkeit im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 170—180° C entfernt.

7. Palladium.

Palladiummohr von Heraeus wurde auf 700° C erhitzt und die vorhandenen Sauerstoffreste im Hochvakuum abgepumpt, bis selbst nach 24 Stunden kein Sauerstoff mehr entwickelt wurde.

8. Platinmohr.

Platinmetall wurde in Königswasser gelöst und die überschüssige Säure entfernt. Die Lösung wurde im Erlemeyerkolben mit Ammoniak neutralisiert und mit einem Ueberschuß von Ameisensäure und etwas Ammonacetat versetzt. Das Ganze wurde mit Wasser verdünnt und auf ca. 80° C erwärmt, bis die heftige Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte. Nun wurde gekocht, bis sich alles Metall abgeschieden hatte, und das abfiltrierte Platinmohr wie das Gold behandelt.

9. Rhodium.

Rhodiumpurpureonitrat $[Rh\ (NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ wurde an einer Stelle entzündet und zersetzte sich zum Metall.

Die Mischungen der einzelnen Bodenkörper wurden dadurch hergestellt, daß im stöchiometrischen Verhältnis genau abgewogene Mengen Kupferoxyd (Kupferoxydul) und Metall etwa eine Stunde lang im Achatmörser innig verrieben wurden.

II. Sauerstoff.

Der benötigte Sauerstoff wurde durch Elektrolyse einer 30%igen Kalilauge an Nickelelektroden entwickelt. Durch Leiten über erhitzes Kupferoxyd wurde er von Spuren Wasserstoff befreit und durch festes Aetzkali, sowie Phosphorpentoxyd getrocknet und in einem 3 L-Kolben, der mit einem kleinen Phosphorpentoxydgefäß verbunden war, aufbewahrt.

Arbeitsweise.

Eine bestimmte Menge des Bodenkörpers wurde in ein Schiffchen eingewogen und das Reaktionsrohr mit dem Schiffchen in den Ofen eingeführt. Der tote Raum des Reaktionsrohres wurde mit einem dicken, unglasierten Porzellanstab ausgefüllt. Darauf wurde das Rohr auf den passenden Glasschliff geschoben und der Schliff mit Picein abgedichtet. Nach vorsichtigem Evakuieren wurde das Rohr zur Prüfung auf Dichtigkeit einige Stunden lang im Hochvakuum stehen gelassen und dann der Ofen angeheizt. Die während des Anheizens vom Bodenkörper und der Gefäßwand abgegebenen Gase wurden abgepumpt bis zur Temperatur von ca. 300° C. Bei der vorgesehenen Reaktionstemperatur wurde das Oxyd in seinen Mischungen schrittweise durch Entzug von kleinen Mengen Sauerstoff abgebaut, indem nach Einstellung des Gleichgewichtes durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes Sauerstoff aus dem Reaktionsrohr in das evakuierte Röhrensystem gelassen wurde. Aus dem sich einstellenden Druck und der Temperatur konnte dann die entzogene Sauerstoffmenge berechnet werden.

Der ursprüngliche Gehalt des Präparates an reaktionsfähigem Sauerstoff war aus dem Gewicht des eingesetzten Oxydes bekannt. Der in der Gasphase befindliche Sauerstoff folgte aus dem gemessenem Gleichgewichtsdruck und dem durch Eichung festgestellten Volumen des Reaktionsraumes. Die Größe der jeweils entzogenen und in die Luftpumpe überführten Sauerstoffmengen konnte direkt gemessen werden. Aus diesen Daten ließ sich der im Bodenkörper verbliebene Sauerstoff berechnen.

Die genauen Angaben der Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen wiedergegeben. Zur besseren Uebersich sind die Messungen auch graphisch dargestellt. Die Ordinate enthält die Gleichgewichtsdrucke und die Abszisse den Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers in Gewichtsprozenten. Zum Vergleich ist immer die aufgenommene Abbaukurve des reinen Kupferoxydes (6) gestrichelt mit eingezeichnet. Durch Verbindung der einzelnen bei konstanter Temperatur gefundenen Punkte ergeben sich Isothermen, deren Bedeutung bei der Besprechung der Versuchsergebnisse näher erörtert wird.

Versuchsergebnisse.

I. MnO_2 rein und mit Zuschlägen.

Zuerst seien die Ergebnisse besprochen, die am Mangandioxyd erhalten wurden. Es wurde das MnO_2 rein und mit solchen Zuschlägen untersucht, von denen anzunehmen war, daß sie eine Verbindungsbildung geben würden. Als solche kamen stark basische Stoffe in Frage, wie die Oxyde der Erdalkalimetalle. Es wurden folgende Systeme bei verschiedenen Temperaturen und Mischungsverhältnissen untersucht:

a) MnO_2, durch Verglühen des Nitrates hergestellt.
b) $MnO_{1,88}$, erhalten durch Fällung mit H_2O_2.
c) $CaO \cdot MnO_2$.
d) $BaO \cdot 3\,MnO_2$.
e) $SrO{:}3\,MnO_2$.
f) $ZnO \cdot 3\,MnO_2$.

Auf den vollständigen isothermen Abbau der oben aufgeführten Bodenkörper wurde verzichtet, da jede Gleichgewichtseinstellung bis zu 2 Monaten dauert. Es wurde lediglich festgestellt, daß am Anfang des isothernen Abbaues eine Horizontale, also ein univariantes Gleichgewicht vorliegt.

Die thermische Dissoziation des reinen Systems wurde bereits häufig untersucht. (7) Bei der Durchsicht der Literatur fallen die großen Unterschiede der für Mangandioxyd angegebenen Sauerstoffdruckkurven auf. Drucker und Hüttner (7) wiesen bereits darauf hin, daß sich die Lage der Kurve stark mit derphysikalischen Beschaffenheit des Bodenkörpers verändert. Bei Substanzen mit höherem Zerteilungsgrad wird ein bestimmter Druck bei niedrigeren Temperaturen erreicht als bei kompakteren Substanzen. Unsere Versuche bestätigen dies durchaus. Die Mangandioxydpräparate verschiedener Herstellung, das gesinterte Präparat a und das feinverteilte Präparat b (s. Bodenkörper) unterschieden sich recht erheblich in ihren Sauerstoffdrucken bei gleichen Temperaturen. Bis 470° C lagen die Drucke des feinverteilten Präparates b bedeutend höher als die des gesinterten Präparates a. Bei 500° C lagen die Verhältnisse allerdings umgekehrt. Präparat a hatte einen Druck von 782 mm

und Präparat b einen Sauerstoffdruck von 376 mm. Dieses ist durch stärkere Sinterung des feinverteilten Präparates zu erklären. Daß die Verteilung bei den Dissoziationsdrucken eine Rolle spielt, geht aus den Versuchen von M. Centnerszwer und J. Krustinson (8) am Quecksilberoxyd hervor. Centnerszwer stellte für ein rotes Quecksilberoxyd mittlerer Korngröße $r = 22{,}5 : 10^{-4}$ bei T abs. = 697° einen Druck von 700 mm fest. Für ein gelbes Quecksilberoxyd mittlerer Korngröße $r = 0.75{:}10^{-4}$ fand er bei T abs. = 678° denselebn Druck von 700 mm. In isobarer Darstellung ergeben in unserem Falle für p = 90 mm. Präparat a die Temperatur abs. 743° und Präparat b die Temperatur abs. 623°.

Tabelle 1a.

MnO_2		$MnO_{1,88}$		$CaO \cdot MnO_2$	
Temp. °C	p O_2 mm Hg	Temp. °C	p O_2 mm Hg	Temp. °C	p O_2 mm Hg
315	35	320	90	575	31
400	49	400	110	655	206
470	182	457	250	680	282
500	782	478	288	760	639
		500	376	767	670

Die Untersuchungsergebnisse zeigen Tabelle 1a.

Wie Drucker und Hüttner, ebenfalls Simon und Feher (7) schon beobachteten, war es uns ebenfalls nicht möglich, den einmal in Freiheit gesetzten Sauerstoff bei noch so langsamem und vorsichtigem Senken der Temperatur wieder zur Aufnahme zu bringen. Es stellte sich niemals der bei tieferen Temperaturen bereits eingestellte Druck wieder ein. Die Abhängigkeit des Sauerstoffdruckes von der Art des Zuschlages zeigte Tabelle 1b.

Tabelle 1b.

Temp. °C	$BaO \cdot 3\,MnO_2$ p O_2 mm Hg	$CaO \cdot MnO_2$ p O_2 mm Hg	$SrO \cdot 3\,MnO_2$ p O_2 mm Hg	$ZnO \cdot 3\,MnO_2$ p O_2 mm Hg
766°	101	670	686	277

Die stärkste Erniedrigung ist durch Bariumoxyd erfolgt. Eine weit weniger starke durch Strontiumoxyd. Das vergleichbare

Calciumpräparat ist nicht gemessen worden. Läge es vor, so müßte sein Druck nach den Erfahrungen im hiesigen Laboratorium am höchsten liegen, seine Erniedrigung also am geringsten sein. Eine große Erniedrigung gab auch das Zinkoxyd. Bei einem Calciumpräparat von etwa der Zusammensetzung $CaO \cdot MnO_2$ wurde die Temperatur-Druckabhängigkeit durchgemessen, deren Wert Tabelle 1b ebenfalls angibt.

II. Die Systeme CuO mit Metallzuschlag.

1. CuO : Ag.

Zur Untersuchung gelangten die Präparate von der Zusammensetzung : 1 CuO : 1 Ag und 3 CuO : 1 Ag.

Der Zuschlag von metallischem Silber bewirkte in beiden Fällen zuerst eine kräftige Erhöhung des Kupferoxyddruckes. Er stieg von 50 mm des reinen Kupferoxydes (6) auf 273 mm. Das Zahlenmaterial ist in Tabelle 2a, 2b und Figur 1a und 1b niedergelegt.

Tabelle 2a.

1 CuO : 1 Ag Temp. 966° C Einwage: 2,3147 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	272,5	—	—	19,36
2	272,4	3,41	3,41	19,18
3	272,3	3,68	7,09	19,0
4	268,0	8,93	16,02	18,56
5	265,9	1,52	17,54	18,48
6	265,0	2,28	18,82	18,37
7	254,9	3,57	23,39	18,22
8	242,2	3,21	26,6	18,09
9	205,1	9,45	36,05	17,71
10	191,5	3,68	39,73	17,56
11	182,0	5,68	45,41	17,29
12	150,0	7,79	53,2	16,97
13	111,5	7,31	60,51	16,69
14	86,4	5,7	66,21	16,45
15	69,0	5,53	71,74	16,20

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht.	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichwichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
16	56,6	3,77	75,51	16,03
17	47,9	3,00	78,51	15,89
18	41,5	2,38	80,89	15,78
19	34,6	4,56	85,45	15,55
20	34,5	3,76	89,21	15,34
21	34,2	2,43	91,64	15,21
22	34,3	2,55	94,19	15,07
23	34,5	3,25	97,44	14,88
24	34,2	3,67	101,11	14,68
25	33,9	4,86	105,97	14,41
26	34,1	5,06	111,03	14,12
27	34,2	5,17	116,2	13,82
28	33,9	5,30	121,5	13,52
29	33,4	4,99	126,49	13,23
30	32,6	4,98	131,47	12,94
31	29,0	5,01	136,48	12,66
32	25,7	4,21	140,69	12,42
33	21,5	3,67	144,36	12,22
34	17,8	2,89	147,25	12,06
35	13,6	1,68	148,93	11,97

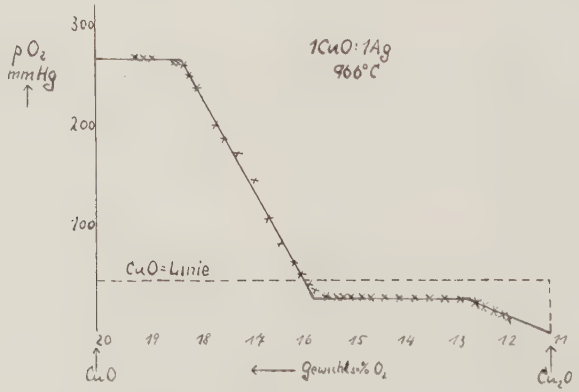


Fig. 1a

Das an Sauerstoff gesättigte Kupferoxyd enthält 20,11 Gewichts-% Sauerstoff im Bodenkörper. Kupferoxydul würde dann

noch 11,18 Gewichts-% Sauerstoff enthalten. Die Abbaukurven 1a und 1b zeigen beide am Anfang eine Horizontale bei 273 mm, auf die ein schräger Abfall, also ein bivariantes Gleichgewicht folgt. Bei dem Präparat 3 CuO : 1 Ag tritt dann intermediär die leicht veränderte Kupferoxydstufe auf, die über einen schrägen Abfall in die gleiche Horizontale einmündet, die bei dem Präparat 1CuO : 1Ag im Anschluß an den 1. Abfall erreicht wird.

Tabelle 2b.

3 CuO : 1 Ag Temp. 966° C Einwage: 2,3778 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	273,2	—	—	19,37
2	273,1	3,36	3,36	19,21
3	272,1	3,61	6,97	19,03
4	250,2	8,08	15,05	18,69
5	236,2	2,56	17,61	18,61
6	220,1	6,29	23,90	18,34
7	192,0	9,26	33,16	17,96
8	175,3	6,34	39,50	17,68
9	160,0	5,57	45,07	17,44
10	120,1	14,06	59,13	16,84
11	78,7	14,85	73,98	16,18
12	60,1	5,94	79,92	15,91
13	59,3	8,97	88,89	15,44
14	60,8	11,31	100,22	14,82
15	39,5	5,46	105,68	14,58
16	30,0	4,52	110,20	14,36
17	30,4	9,23	119,43	13,84
18	29,3	4,42	123,85	13,6
19	25,1	8,26	132,11	13,14
20	22,1	7,57	139,68	12,72
21	18,5	5,78	145,46	12,45
22	15,3	2,27	147,73	12,28

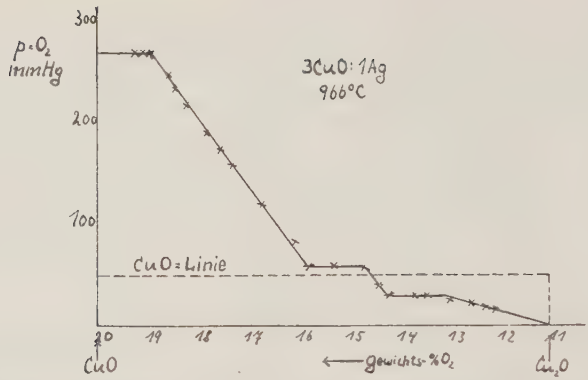


Fig. 1b

Die Druckerhöhung zu Beginn des Abbaues im System CuO : Ag kann nur auftreten, wenn eine Verbindung oder ein Mischkristall gebildet wird, an dem Kupferoxydul in irgendeiner Weise beteiligt ist. In diesem Falle muß das Silber in einer oxydischen Phase an der Reaktion beteiligt sein. Das würde heißen, daß Kupferoxyd Silber oxydiert unter Bildung von Silberoxyd, wodurch ein Cu_2O·Ag_2O-Mischkristall entsteht. Es wird also der durch die Mischkristallbildung außerordentlich herabgesetzte Sauerstoffdruck des Silberoxydes gemessen. Die Länge der Horizontalen gestattet Aussagen über die Mischkristallbildung, daß heißt Löslichkeit des Silberoxydes in Kupferoxydul. Durch Zusatz von mehr Silber wird eine Verlängerung der Horizontalen zu Beginn des Abbaudiagramms bewirkt, wodurch die oben entwickelte Ansicht gestützt wird.

Als Phasen sind also auf der ersten Horizontalen (Cu_2O · Ag_2O), CuO und eine sauerstoffhaltige Schmelze anzunehmen. Beim schrägen Abfall wird das System bivariant. Aus Figur 1b läßt sich ableiten, daß beim ersten schrägen Abfall Kupferoxyd anwesend sein muß, weil es bei 60 mm seinen eigenen Sauerstoffdruck einstellt. Die zweite Phase ist die Schmelzphase, die den Sauerstoffdruck vermutlich bestimmt. Es folgte die kurze Horizontale CuO, Cu_2O mit Schmelze, die abgelöst wird von dem zweiten schrägen Abfall. Aus Figur 1a ist zu ersehen, daß der zweite schräge Abfall in Figur 1b dieselben Phasen enthält, wie der erste schräge Abfall; denn bei jedem Kurvenabfall liegt derselbe Neigungswinkel vor. Während die bisherigen Phasen-

betrachtungen als einigermaßen sicher anzunehmen sind, kann die phasentheoretische Betrachtung des weiteren Kurvenverlaufs sich nur auf Vermutungen erstrecken. Eine Klärung der Sachlage muß noch herbeigeführt werden. Soviel ist sicher, daß noch über 50 % des gesamten CuO-Sauerstoffs im Bodenkörper enthalten sind. Der Sauerstoffdruck der zweiten Horizontalen in Figur 1a liegt nun 25 mm niedriger, als die Horizontale des reinen Kupferoxyd-Gleichgewichtes, das an dieser Stelle auftreten würde, wenn kein Silber zugeschlagen wäre. Das Nächstliegende wäre also einen erniedrigten Kupferoxyddruck anzunehmen. Eine andere Annahme ist die, daß das Kupferoxyd einen Teil eines Sauerstoffs an das Silber abgegeben hätte und daß eine andere $Cu_2O \cdot Ag_2O$-Phase vorläge, wie bei der ersten Horizontalen angenommen wurde. Als zweite Phase ist natürlich wiederum der Schmelzfuß anzunehmen und als dritte vielleicht festes Kupferoxydul oder $Cu_2O \cdot Ag$. Es ist noch zu erwähnen, daß das System $CuO \cdot Ag$ vollkommen reversibel ist.

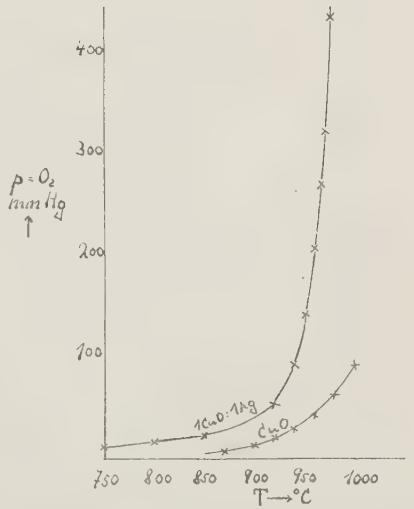
Zum System Cu-Ag-O wurde noch die Temperaturabhängigkeit der ersten Horizontalen untersucht, um zu prüfen, ob ein Knickpunkt in der normalen Sauerstoffdruckkurve eintritt.

Tabelle 2c

1 CuO : 1 Ag

Temp. °C	p O_2 mm Hg
750	11,1
800	16,1
850	23,6
920	55,2
940	94,5
950	142,6
960	209,7
966	273
970	326
975	440,2

Fig. 1c



Nach den gemessenen Daten ist dieser nicht zu ermitteln. Die Kurve liegt, wie das nicht anders zu erwarten war, erheb-

lich über der des reinen Kupferoxydes. Tabelle 2c und Figur 1c zeigen die entsrpechenden Untersuchungsergebnisse.

2. CuO : Au

Prinzipiell andere Verhältnisse traten beim System CuO:Au auf, weil sich das Gold in keiner Weise an der oxydischen Phase beteiligte. Zur Untersuchung gelangten folgende Mischungen:

bei 950° C	1 CuO : 1 Au
bei 1000° C	1 CuO : 1 Au
	1 Cu_2O : 2 Au
	3 CuO : 1 Au

Die Untersuchungsergebnisse zeigen Tabelle 3a, 3b, 3c, 3d und Fig. 2a und 2b.

Tabelle 3a.

1 CuO : 1 Au Temp. 950° C Einwage: 1,6093 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	346,2	—	—	18,87
2	255,3	8,54	8,54	18,46
3	189,0	7,17	15,71	18,22
4	127,4	8,52	24,23	17,85
5	84,2	7,74	31,97	17,45
6	60,7	7,10	39,07	17,00
7	48,7	4,60	43,67	16,69
8	45,0	2,40	46,07	16,52
9	45,2	2,60	48,67	16,32
10	45,2	2,87	51,54	16,10
11	45,1	22,64	74,18	14,29
12	45,3	38,57	112,75	11,02
13	45,1	5,12	117,87	10,56
14	45,0	4,47	122,34	10,16
15	45,0	3,86	126,20	9,82
16	45,0	3,43	129,63	9,51
17	45,0	5,48	135,11	9,22
18	45,0	2,88	137,99	8,74
19	45,0	3,29	141,28	8,43
20	43,9	2,36	143,64	8,22
21	35,5	2,05	145,69	8,01
22	23,6	3,18	148,87	7,84
23	17,2	2,43	151,30	7,63

Das wesentliche Ergebnis dieser Versuche ist einmal, daß weit mehr Sauerstoff abgegeben wurde, als der Gleichung:

$$4\,CuO = 2\,Cu_2O + O_2$$

entspricht, dann, daß eine ungewöhnlich große Erhöhung des Sauerstoffdruckes bei Beginn des Abbaues zu erkennen ist.

Tabelle 3b.

1 CuO : 1 Au Temp. 1000° C Einwage: 1,6079 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	553,7	—	—	17,53
2	527,8	2,08	2,08	17,52
3	506,0	2,26	4,34	17,47
4	452,9	5,05	9,39	17,38
5	420,4	3,46	12,85	17,29
6	384,2	4,00	16,85	17,17
7	350,0	3,69	20,54	17,07
8	315,4	3,94	24,48	16,95
9	287,0	3,37	27,85	16,83
10	240,3	5,91	33,76	16,60
11	199,5	5,82	39,58	16,33
12	170,0	4,76	44,34	16,10
13	134,8	6,81	51,15	15,69
14	113,6	5,13	56,28	15,42
15	109,2	1,20	57,48	15,34
16	108,2	5,45	62,93	14,91
17	107,9	10,86	73,79	14,02
18	107,8	8,73	82,52	13,30
19	108,4	10,97	93,49	12,37
20	108,0	14,59	108,08	10,88
21	107,8	15,03	123,11	9,77
22	108,0	6,09	129,20	9,21
23	107,6	1,69	130,89	9,06
24	107,2	1,93	132,82	8,89
25	106,7	2,69	135,51	8,64
26	105,8	3,22	138,73	8,35
27	94,5	3,10	141,83	8,11

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
28	64,2	3,86	145,69	7,90
29	49,0	2,66	148,35	7,73
30	41,6	2,03	150,38	7,56

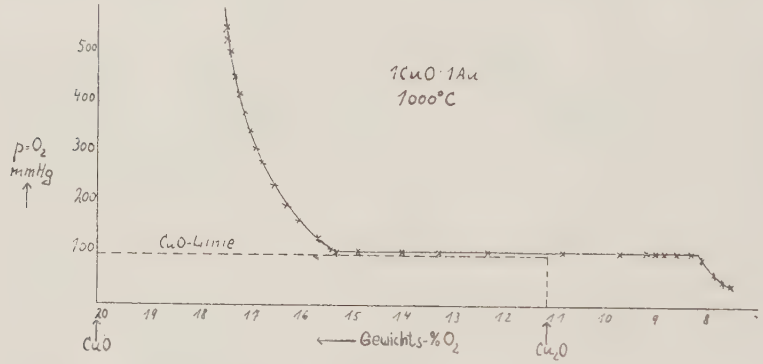


Fig. 2a

Dieses merkwürdige Verhalten der Bodenkörper x CuO : Au läßt sich nur durch eine Legierungsbildung des zugeschlagenen Goldes mit dem metallischen Kupfer erklären. Der strenge Beweis, das es Kupferoxydul ist, was zusetzlich abgebaut wird, wurde durch den Abbau eines Präparates Cu_2O : 2 Au erbracht. Kupferoxydul hat normalerweise bei 1200° abs. einen Druck von $2{,}0 \cdot 10^{-8}$ und bei 1300° abs. einen solchen von $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ mm Wie Tabelle 3c u. Figur 2b zeigen, hat das Kupferoxydul bei der angegebenen Zusammensetzung des Bodenkörpers bei 1000° C. also 1273° abs. einen Sauerstoffdruck (Horizontale) von 112 mm, das ist in kleiner Abweichung der Druck des Kupferoxyds bei 1000° C. Es ist daraus zu schließen, daß hier die Reaktion stattfindet:

$$Cu_2O + Au = CuAu + CuO$$

Der Sauerstoffdruck wird von dem so gebildeten Kupferoxyd hervorgerufen. Das Auftreten von Lösungserscheinungen im weiteren Verlauf des erwähnten Diagramms 2b ist für die Deutung des gesamten Abbaues von nicht wesentlicher Bedeutung.

Tabelle 3c.

Cu_2O : 2 Au Temp. 1000° C Einwage: 1,29 g Cu_2O

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht.	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichwichtsdruck Gw.-% O_2 geb.
1	141,1	*6,37	—6,37	10,84
2	122,8	4,13	—2,24	10,79
3	117,5	2,86	0,62	10,54
4	114,2	3,32	3,94	10,22
5	112,3	4,33	8,27	9,80
6	112,4	12,95	21,22	8,46
7	112,2	4,11	25,33	8,03
8	93,5	3,47	28,80	7,77
9	66,1	3,45	32,25	7,56
10	46,6	2,87	35,12	7,36
11	31,6	3,45	38,57	7,06
12	22,0	3,16	41,73	6,77
13	16,8	2,33	44,06	6,54
14	13,2	1,88	45,94	6,35

* Gasaufgabe

Bemerkung: Kupferoxydul enthält 11,18 Gew.-% O_2 gebunden.

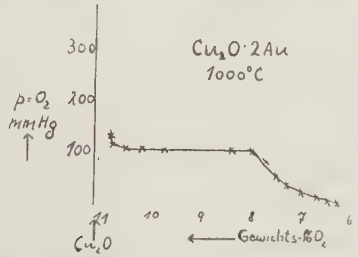


Fig. 2b

Nachdem so klargestellt ist, daß Kupferoxydul am Abbau teilnimmt, bereitet die Deutung der verschiedenen Diagramme keine großen Schwierigkeiten mehr. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß im Verlaufe eines Abbaues x CuO : 1 Au zuerst Kupferoxyd zerfällt in Kupfer und Sauerstoff unter Bildung einer Gold-Kupferlegierung, ohne daß intermediär Kupferoxydul auftritt.

Tatsächlich ist aus den Abbaubildern zunächst qualitativ zu erkennen, daß die Verschiebung der Horizontalen über Kupfer-

oxydul (Gew.-% 11,18) hinaus bis zum Ende der Horizontalen ungefähr der Verschiebung von der Ordinate bis zum Beginn der Wagerechten im Diagramm gleichkommt. Die kleine Verschiedenheit beruht wohl auf Lösungserscheinungen, die am ersten Abfall der Kurve eintreten.

Die geringe Abweichung des gemessenen Druckes auf der Kupferoxydhorizontalen (die auch auf geringe Temperaturunterschiede beruhen kann) ist darauf zurückzuführen, daß eine Beeinflussung des Gleichgewichtes CuO/Cu_2O durch die Anwesenheit der Gold-Kupferlegierung möglich ist.

Es ist einleuchtend, daß mit größerem Goldgehalt ein verstärkter Abbau des Kupferoxyduls, mit anderen Worten, eine Verlängerung der CuO-Horizontalen eintritt. Eindeutig zeigen dies die Tabellen 3a und 3 b gegenüber Tabelle 3d.

Tabelle 3d.

3 CuO : 1 Au Temp. 1000° C Einwage: 1,9525 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	335,2	—	—	18,95
2	299,2	2,25	2,25	18,94
3	267,6	2,69	4,94	18,90
4	218,2	4,47	9,41	18,82
5	186,7	3,08	12,49	18,74
6	155,1	3,49	15,98	18,66
7	129,0	2,93	18,91	18,57
8	116,2	2,53	21,44	18,47
9	114,3	2,28	23,72	18,34
10	112,5	2,42	26,14	18,19
11	110,5	6,81	32,95	17,78
12	110,2	10,33	43,28	17,14
13	110,2	9,59	52,87	16,53
14	110,5	9,90	62,77	15,89
15	110,7	9,98	72,75	15,24
16	109,9	10,96	83,71	14,51
17	109,9	10,62	94,33	13,80
18	110,4	10,41	104,74	13,08

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht.	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichwichtsdruck Gw.-% O_2 geb.
19	110,3	11,77	116,51	12,26
20	110,2	9,50	126,01	11,58
21	110,4	5,41	131,42	11,20
22	110,2	3,62	135,04	10,93
23	110,5	5,01	140,05	10,57
24	110,3	4,01	144,06	10,27
25	88,0	3,10	147,16	10,13
26	55,1	3,54	150,70	9,99
27	25,2	3,37	154,07	9,86
28	15,3	2,22	156,29	9,73

Die erwähnte Reaktion : $Cu_2O + Au = CuAu + CuO$ kann nur stattfinden, wenn die Bildungswärme der entstehenden Legierung größer ist, als die Bildungswärme der Gleichung : $2\,Cu + {}^1/_2\,O_2 = Cu_2O$. Diese ist nach Landolt-Börnstein = 40,8 cal pro Mol. Somit ist sichergestellt, daß die Bildungswärme der entstehenden Legierung $\geqq$ 40,8 cal ist. Da keine vergleichbaren Kurvenstücke (Horizontalen) vorhanden sind, aus denen man mit Hilfe der Reaktionsisochoren die genaue Bildungswärme angeben könnte, ist ihre Bestimmung auf diesem Wege nicht möglich. Wohl aber ist es möglich, die Zusammensetzung der gebildeten Legierung in engen Grenzen anzugeben. Genau ist dieser Wert jedoch nur aus der Berechnung des Bodenkörpers am Ende der Kupferoxyd-Horizontalen festzustellen. Da, wie schon gesagt, der Beginn der Kupferoxyd-Horizontalen durch Diffusionsverzögerung meistens verschoben ist.

Die Zusammensetzung der Gold-Kupferlegierung am Endpunkt der Kupferoxyd-Horizontalen bei den Temperaturen 950° und 1000° C ist in Atomprozenten ausgedrückt.

1 CuO : 1 Au	1 CuO : 1 Au	Cu_2O : 2 Au	3 CuO : 1 Au
950° C	1000° C	1000° C	1000° C
22,49Atom%Cu	22,48Atom%Cu	23,4 Atom%Cu	22,62Atom%Cu
77,51Atom%Au	77,52Atom%Au	76,6 Atom%Au	77,38Atom%Au

Die Ergebnisse zeigen eine gute Uebereinstimmung, der etwas herausfallende Wert beim Versuch Cu_2O : 2 Au ist viel-

leicht auf einen geringen Kupferoxydgehalt des verwendeten Kupferoxyduls zurückzuführen.

3. CuO : Pd.

Als weiteres System wurde CuO : Pd untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4a, 4b, 4c. 4d und Fig. 3b niedergelegt. Es ist auffällig, daß beim CuO : Pd der steile Abfall zu Beginn des Abbaudiagramms nicht auftritt. Wohl tritt eine Erhöhung auf, aber der Abfall ist sehr flach und sie selbst längst nicht so bedeutend wie beim Gold.

Tabelle 4a.

1 CuO : 1 Pd Temp. 950° C Einwage: 1,5571 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	115,9	—	—	19,65
2	74,3	4,10	4,10	19,51
3	61,5	2,34	6,44	19,38
4	55,9	2,09	8,53	19,25
5	49,9	2,24	10,77	19,10
6	45,7	2,38	13,15	18,94
7	45,0	2,94	16,09	18,72
8	40,8	6,82	22,91	18,22
9	40,7	7,01	29,92	17,68
10	40,5	20,76	50,68	16,03
11	40,0	28,36	79,04	13,67
12	40,5	7,21	86,25	13,05
13	40,3	21,68	107,93	11,12
14	40,5	4,12	112,05	10,74
15	40,5	4,95	117,00	10,29
16	40,5	4,58	121,58	9,86
17	40,1	2,53	124,11	9,63
18	39,7	6,42	130,53	9,02
19	39,5	4,26	134,79	8,62
20	38,7	6,25	141,04	8,02
21	38,1	4,56	145,60	7,58

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
22	37,4	4,38	149,98	7,15
23	26,5	3,90	153,88	6,82
24	18,1	2,80	156,68	6,59

Bei allen Abbauten, bei denen 1 CuO auf ein Pd entfällt, liefert das Kupferoxydul einen erheblichen Teil des abgegebenen Sauerstoffs. Auch hier muß man für die Hauptstrecke den primären Zerfall CuO/Cu_2O annehmen, weil der Sauerstoffdruck, daß heißt die Höhe der Horizontalen nicht nennenswert verschoben ist.

Tabelle 4b.

1 CuO : 1 Pd Temp. 1000° C Einwage: 1,6425 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	170,5	—	—	19,46
2	143,4	5,29	5,29	19,19
3	125,8	4,88	10,17	18,91
4	109,1	12,23	22,40	18,09
5	106,6	4,74	27,14	17,76
6	99,2	4,10	31,24	17,49
7	96,8	4,08	35,32	17,20
8	96,7	3,73	39,05	16,91
9	96,2	14,78	53,83	15,79
10	96,0	30,12	83,95	13,39
11	96,1	16,87	100,82	11,72
12	95,9	32,55	133,37	9,16
13	96,0	16,08	149,45	7,69
14	95,3	4,06	153,51	7,32
15	92,2	2,29	155,80	7,11
16	85,7	2,59	158,39	6,90
17	75,9	2,42	160,81	6,71
18	57,3	4,16	164,97	6,43
19	40,2	5,05	170,02	6,02
20	29,7	4,76	174,78	5,62
21	18,9	7,04	181,82	4,98
22	13,7	5,27	187,09	4,50

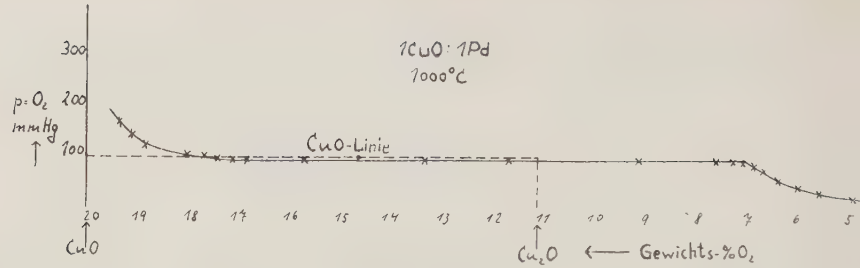


Tabelle 4c Fig.

1 CuO : 1 Pd Temp. 1040° C Einwage: 1,6420 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	305,3	—	—	18,92
2	278,6	5,20	5,20	18,67
3	249,5	6,91	12,11	18,30
4	219,4	7,91	20,02	17,50
5	206,0	7,68	27,70	17,33
6	199,7	2,11	29,81	17,20
7	199,6	3,44	33,25	16.95
8	199,6	17,88	51,13	15,58
9	199,7	34,56	85,69	12,81
10	199,5	34,09	119,78	9,89
11	199,4	11,24	131,02	8.89
12	199,4	4,00	135,02	8,52
13	196,6	5,40	140,42	8,04
14	190,1	3,95	144,37	7,70
15	182,1	4,20	148,57	7,36
16	163,9	4,58	153,15	7,03
17	123,0	5,54	158,69	6,71
18	100,5	3,69	162,38	6,47
19	81,0	4,09	166,47	6,17
20	61,3	5,12	171,59	5,77
21	48,1	4,34	175,93	5,42
22	35,5	5,30	181,23	4,96
23	26,9	4,79	186,02	4,54
24	21,7	3,81	189,83	4,18
25	16,0	5,99	195,82	3,61
26	12,8	4, 67	200,49	3,15
27	11.7	2,05	202,54	2,95

Am Anfang wird jedoch alles gebildete Kupferoxydul unter Bildung einer Palladium-Kupferlegierung zersetzt. Der Vorgang ist derselbe wie beim System CuO:Au. Es wird also nicht, wie es scheinen möchte, nach Abschluß der normalen Reaktion: $4\,CuO = 2\,Cu_2O + O_2$ erst dann das vorliegende Kupferoxydul in Sauerstoff und Kupfer gespalten, sondern es wird sofort jede kleinste Menge entstehenden Kupferoxyduls in Sauerstoff und Kupferlegierung überführt. Die Phasenzusammensetzung ist ähnlich wie im System CuO : Au. Auf dem ersten Abfall der Kurve liegen als Phasen vor, Kupferoxyd und Legierung, längs derHorizontalen die Phasen Kupferoxyd, Kupferoxydul und Legierung. Am letzten Abfall ist Kupferoxydul im Gleichgewicht mit Legierung. Es gilt dasselbe wie beim Gold. Die kleine Abweichung des Sauerstoffdruckes auf der Horizontalen wird wahrscheinlich durch die Anwesenheit der Kupfer-Palladiumlegierung neben den Phasen Kupferoxyd und Kupferoxydul bewirkt.

Tabelle 4d.

Cu_2O : 2 Pd Temp. 1040° C Einwage: 1,4709 g Cu_2O

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	230,2	—	—	10,07
2	218,9	3,53	3,53	9,87
3	210,4	3,89	7,42	9,52
4	202,0	2,28	9,70	9,36
5	202,1	1,71	11,41	9,20
6	202,0	4,66	16,07	8,78
7	201,5	2,13	18,20	8,59
8	201,5	2,14	20,34	8,39
9	198,8	3,52	23,86	8,09
10	190,3	3,49	27,35	7,81
11	181,1	4,05	31,40	7,47
12	162,3	3,94	35,34	7,21
13	119,5	5,75	41,09	6,89
14	91,1	5,27	46,36	6,54
15	66,0	5,63	51,99	6,13
16	48,1	5,52	57,51	5,62
17	28,8	9,06	66,57	4,89
18	16,7	9,53	76,10	4,00

Tabelle 4e

3 CuO : 1 Pd Temp. 1040° C Einwage: 1,6374 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	223,5	—	—	19,27
2	219,2	3,55	3,55	19,02
3	206,2	6,33	9,88	18,63
4	200,4	3,52	13,40	18,40
5	200,5	39,79	53,19	15,40
6	200,3	33,23	86,42	12,72
7	197,7	23,12	109,54	10,76
8	194,2	5,81	115,35	10,27
9	184,6	4,15	119,50	9,96
10	124,4	6,33	125,83	9,69
11	67,0	5,95	131,78	9,50
12	34,1	5,35	137,13	9,11
13	15,1	5,97	143,10	8,66
14	11,5	1,97	145,07	8,49

Der Beweis für die Beteiligung des Kupferoxyduls am Abbau wurde durch den Abbau der Mischung Cu_2O : 2 Pd erbracht. Das Ergebnis zeigt Tabelle 4d. Die bei der Bildung der Legierung Kupfer-Palladium freiwerdende Wärmemenge muß größer sein, als die Bildungswärme des Kupferoxyduls. (s. CuO:Au)

Der flache Abfall der Kurve zu Beginn kann auf eine geringe Löslichkeit des Sauerstoffs in Palladium beruhen.

Berechnet man in analoger Weise zum System CuO:Au die Zusammensetzung der sich bildenden Legierung aus dem Beginn des letzten Abfalles, so erhält man:

1 CuO:1 Pd	Cu_2O : 2 Pd	3 CuO : 1 Pd
1040° C	1040° C	1040° C
26,23Atom%Cu	26,24Atom%Cu	26,00Atom%Cu
73,77Atom%Pd	73,76Atom%Pd	74,00Atom%Pd

1 CuO : 1 Pd	1 CuO : 1 Pd
1000° C	950° C
28,21 Atom%Cu	28,18 Atom%Cu
71,91 Atom%Pd	71,82 Atom%Pd

Die Ergebnisse zeigen, daß der Grad der Legierungsbildung bei den Versuchen, die bei 950 und 1000° C ausgeführt wurden, gleich ist; während bei 1040° C die Aufnahmefähigkeit von Palladium für Kupfer abgenommen hat.

4. CuO : Pt

Weitestgehende Aehnlichkeit mit dem System CuO : Au und CuO : Pd zeigt das System CuO : Pt. Mit Ausnahme der Betrachtung des Einflusses, der durch Palladiumoxyd hervorgerufen werden kann, gelten sämtliche Ueberlegungen des Systems CuO : Pd auch für das System CuO : Pt.

Hingewiesen sei auf den Versuch 1 CuO : 1 Pt bei 1000° C, der den stärksten überhaupt beobachteten Effekt, der durch Legierungsbildung hervorgerufen ist, zeigte. Die Versuchsergebnisse geben Tabelle 5a, 5b und Figur 4 an.

Auch beim CuO : Pt wurde die Zusammensetzung der gebildeten Legierung errechnet. Sie beträgt:

1 CuO : 1 Pt	3 CuO : 1 Pt
1000° C	1000° C
32,48Atom%Cu	32,63Atom%Cu
67,52 Atom%Pt	67,37 Atom%Pt

Die Ergebnisse stimmen gut überein. Der Vergleich mit den Ergebnissen, die am Gold und Palladium erhalten wurden, zeigt, daß im System Kupferoxyd-Platin die Legierungsbildung, also die Aktivierung am größten ist.

Tabelle 5a.

1 CuO : 1 Pt Temp. 1000° C Einwage: 1,2776 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht.	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichwichtsdruck Gw.-% O_2 geb.
1	779,3	*8,01	—8,01	16,04
2	728,3	4,88	—3,13	15,95
3	633,0	9,23	6,10	15,76
4	505,8	12,63	18,73	15,46

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
5	388,1	11,89	30,62	15,09
6	281,5	11,81	42,43	14,58
7	191,8	11,99	54,42	13,88
8	142,6	9,36	63,78	13,18
9	120,7	4,93	68,71	12,78
10	114,4	1,96	70,67	12,65
11	112,3	2,04	72,71	12,44
12	112,3	20,53	93,24	10,18
13	112,0	20,63	113,87	7,79
14	109,5	10,16	124,03	6,59
15	106,3	3,91	127,94	6,13
16	74,4	4,24	132,18	5,81
17	49,5	3,97	136,15	5,48
18	31,0	4,53	140,68	5,02
19	17,3	5,76	146,44	4,39

*Gasaufgabe

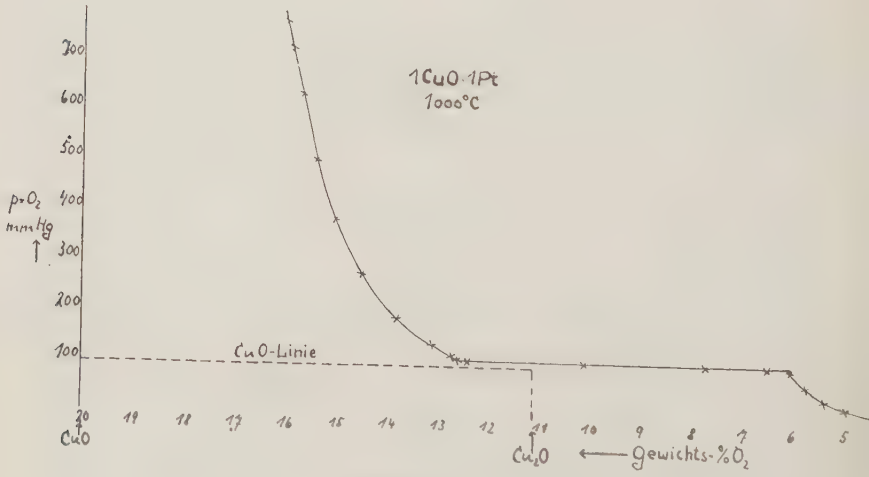


Fig. 4

Tabelle 5b.

3 CuO : 1 Pt Temp. 1000° C Einwage: 1,2756 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	425,6	*7,40	—7,40	18,44
2	364,8	4,80	—2,60	18,38
3	262,0	8,28	5,68	18,22
4	139,0	11,36	17,04	17,85
5	112,0	3,49	20,53	17,66
6	112,4	2,10	22,63	17,46
7	112,1	20,12	42,75	15,49
8	112,0	20,69	63,44	14,01
9	111,5	19,59	83,03	11,26
10	110,5	3,99	87,02	10,82
11	108,9	4,37	91,39	10,35
12	107,0	4,38	95,77	9,86
13	104,3	3,24	99,01	9,49
14	63,8	4,40	103,41	9,25
15	31,2	3,64	107,05	9,02
16	17,2	2,66	109,71	8,80
17	11,7	1,85	111,56	8,63

*Gasaufgabe

5. CuO : Rh.

Beim System CuO:Rh liegt ein grundsätzlich anderer Fall vor, wie bei den Systemen CuO:Au, CuO:Pd und CuO:Pt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6a und 6b.

Das Diagramm zeigt eine einwandfreie Horizontale, die von einem kurzen, schrägen Abfall abgelöst wird.

Tabelle 6a.

1 CuO : 1 Rh Temp. 1040° C Einwage: 1,4196 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	18,4	—	—	20,05
2	18,3	2,94	2,94	19,81
3	18,4	3,30	6,24	19,54
4	18,2	14,90	21,14	18,31
5	18,3	15,02	36,16	17,02
6	18,4	10,84	47,00	16,07
7	18,4	11,72	58,72	15,02
8	18,1	15,62	74,34	13,57
9	17,3	12,32	86,66	12,40
10	14,6	12,82	99,48	11,16
11	5,4	2,29	101,77	10,96

Der Abbau geht bei 1 CuO:1 Rh bis etwa zum Kupferoxydul, während bei 3 CuO:1 Rh etwas Kupferoxydul abgebaut wird. Auffällig ist die starke Erniedrigung des reinen Kupferoxyddruckes von 200 mm (6) auf 18 mm bei 1040° C.

Tabelle 6b.

3 CuO : 1 Rh Temp. 1040° C Einwage: 1,2695 g CuO

Nr.	p O_2 mm Hg i. Gleichgewicht	ccm entzogenen Sauerstoffs i. E.	insgesamt	b. Gleichgewichtsdruck Gew.-% O_2 geb.
1	20,6	—	—	20,03
2	19,5	2,43	2,43	19,82
3	19,2	2,95	5,38	19,55
4	19,0	10,15	15,53	18,62
5	19,0	15,13	30,66	17,18
6	18,8	13,47	44,13	15,86
7	19,1	15,57	59,70	14,28
8	19,0	13,69	73,39	12,83
9	18,5	15,55	88,94	11,14
10	17,1	7,45	96,39	10,31
11	16,3	3,21	99,60	9,95
12	3,4	2,72	102,32	9,70

Nach den von Schenck und Roters (1) aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten kann ganz allgemein nur dann eine Erniedrigung auftreten, wenn die höhere Oxydationsstufe also hier Kupferoxyd sich an einer Verbindungs- oder Mischkristallbildung beteiligt. Im vorliegenden Falle müßte dann ein Teil des Kupferoxydes das Rhodium zu Rhodiumoxyd oxydieren und mit dem gebildeten Rhodiumoxyd eine Mischkristallbildung eingehen. In diesem Mischkristall wäre dann die Sauerstofftension sowohl des Kupferoxydes als auch des Rhodiumoxydes — das nach Wöhler (9) bei 1040° C einen Sauerstoffdruck von 225 mm hat — stark erniedrigt. Für die Bildung eines solchen Mischkristalls spricht noch die gute Uebereinstimmung der Gitterkonstanten von Cu = 3,61 Å und Rh = 3,82 Å. Da gleicher Verbindungstyp vorliegt, so ist anzunehmen, daß auch die Gitterkonstanten der fraglichen Oxyde nahe beieinander liegen.

Es wäre noch denkbar, daß Kupferoxydul mit Rhodiumoxydul Mischkristalle bildet und die gefundene Sauerstofftension diesem Mischkristall entspricht. Dann müßte jedoch in dem Versuch mit dem Bodenkörper 3 CuO:1 Rh zunächst das Kupferoxyd-Gleichgewicht auftreten.

Für das Gleichgewicht kommen demnach als feste Phasen nur CuO, ($Cu_2O \cdot Rh_2O$)-Mischkristall und Legierung oder (CuO: RhO), Cu_2O bzw. ($Cu_2O \cdot Rh_2O$) und Legierung in Frage. Eine Klärung, welche Phasen wirklich vorliegen, könnte durch den Abbau eines Gemisches von CuO·RhO und eines Gemisches von $Cu_2O \cdot Rh_2O$ herbeigeführt werden.

In Analogie zu dem Vorhergehenden kann nur eine, wenn auch begrenzte Legierungsbildung die Verlängerung der Kupferoxyd-Horizontalen über Kupferoxydul hinaus erklären.

Die Zusammensetzung der Legierung lautet:

3 CuO : 1 Rh
1040° C

20,58 Atom% Cu
79,42 Atom% Rh.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß eine Beeinflussung der Sauerstofftensionen von Oxyden durch Zusatz von Fremoxyden oder Zuschlag von feinverteiltem Metall eintritt. Die Ursache dieser Beeinflussung wurde an Gleichgewichtsänderungen der isothermen Abbauten verfolgt und in der Bildung von Mischkristallen oder Legierungen erkannt. Zugleich wurde ein neuer Weg gewiesen, um ein Maß für die Legierungsbildung zweier Metalle zu erhalten. Der Vergleich der Versuchsergebnisse gibt einen Einblick in das Wesen der Oxydationskatalyse.

1. Die Sauerstofftension des reinen Mangandioxydes wird durch Zuschlag von Erdalkalioxyden und Zinkoxyd infolge von Manganitbildung erniedrigt. Sie ist abhängig vom Verteilungsgrad.

2. Der Sauerstoffdruck des Kupferoxydes wird durch Zuschlag von metallischem Silber beträchtlich erhöht durch Bildung eines univarianten Gleichgewichtes mit den Phasen ($Cu_2O \cdot Ag_2O$), CuO und sauerstoffhaltiger Schmelze.

3. Feinverteiltes Gold erhöht den Druck von Kupferoxyd bedeutend, selbst Kupferoxydul wird durch Bildung einer Gold-Kupferlegierung, wobei es in Kupferoxyd übergeht, weitgehend abgebaut. Es bildet sich ebenfalls ein univariantes Gleichgewicht mit den Phasen CuO, Cu_2O und Legierung. Die Zusammensetzung der Legierung wurde bestimmt, sie gibt ein Maß für die Neigung zu Legierungsbildung.

4. Analoge Verhältnisse ergaben sich beim Palladium und Platin. Auch hier wurde die Zusammensetzung der sich bildenden Legierungen bestimmt. Ein Vergleich der Legierungen zeigt, daß die Neigung zur Legierungsbildung im System CuO : Pt am größten ist.

5. Durch Zuschlag von Rhodium fand eine Erniedrigung des Kupferoxyddruckes statt, deren Grund noch nicht einwandfrei angegeben werden konnte.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. Ing. e. h. R. Schenck möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und die tatkräftige Förderung und Anregung, die er mir stets angedeihen ließ.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die großzügige Bereitstellung umfangreicher Mittel zur Vollendung dieser Untersuchungen.

Literaturverzeichnis.

(1) R. Schenck u. H. Wesselkock, Zt. f. a. u. a. Ch. **184,** 2, (1929).
R. Schenck, H. Franz u. H. Laymann, Zt. f. a. u. a. Ch. **206,** 129 und 273 (1932).
R. Schenck u. H. Roters, Zt. f. a. u. a. Ch. **211,** 65, (1932).

(2) R. Schenck u. H. Pardun, Zt. f. a. u. a. Ch. **211,** 209, (1933).

(3) R. Schenck u. Th. Dingmann, Zt. f. a. u. a. Ch. **166,** 113, (1927) und **209,** 1, (1932)

(4) R. Schenck u. Th. Dingmann, Zt. f. a. u. a. Ch. **166,** 148, (1927).
R. Schenck, Th. Dingmann, Kirscht u. H. Wesselkock Zt. f. a. u. a. Ch. **182,** 97, (1929)
R. Schenck, H. Franz, H. Willecke, Zt. f. a. u. a. Ch. **184,** 1, (1929).
R. Schenck .u H. Wesselkock, Zt. f. a. u. a. Ch. **184,** 39, (1929).

(5) G. Bornemann, Anorganische Präparate. Verlag L. Voß, Leipzig 1926. S. 147.

(6) Debray u. Joannis, Compt. rend, **99,** 583, (1884)
L. Wöhler, Z. f. Elch. **12,** 781, (1906).
Moles u. Paya, s. Landolt-Börnstein I Erg. Bd. S. 768.
Frote u. Smiths, J. amer. chem. Soc. Bd. 30, 1344, (1908).
Ruer u. Nakamato, Chem. Zentr. 1923 III S. 1581.

(7) Moissan, Ann. de Chim. et de Phys. **21,** 232, (1880).
Wright u. Luff, Ber. **11,** 2144.
A. Gorgeu, Compt. rend. **110,** 134. **106,** 703.
R. J. Meyer u. K. Röttgers, Zt. f. a. u. a. Ch. **57,** 104, (1908).
P. Askenasy u. S. Klonowsky, Zt. f. Elch, **16,** 107, (1910).
Hempel, Zt. f. Elch. **18,** 729, (1912).
Bahr u. Sackur, Zt. f. a. u. a. Ch. **73,** 101, (1912) 121, 135, (1921).
Drucker u. Hüttner, Zt. f. phys. Chem. **131,** 237, (1928).
Kanters, Dissert. Breslau 1930 Zt. f. a. u. a. Ch. **185,** 177, (1930).
Drotschmann, Chem. Zt. **56,** 243, (1932)
Simon u. Feher, Zt. f. Elch. **38,** 137, (1932).
F. Krüll, Zt. f. a. u. a. Ch. **208,** 134.
M. Le Blanc, u. G. Wehner, Zt. f. phys. Chem. **168,** 59, (1933).

(8) M. Centnerszwer u. J. Krustinson, Zt. f. phys. Chem. 130, 191, (1928).

(9) L. Wöhler u. W. Müller Zt. f. a. u. a. Ch. **149,** 125, (1925).

Lebenslauf.

Am 31. März 1910 wurde ich zu Münster i. W. geboren. 1916—1920 besuchte ich hier die Grundschule, ging dann auf das Städt. Realgymnasium, das ich im Jahre 1929 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Anschließend wandte ich mich dem Studium der Chemie zu. Meine Studienjahre verbrachte ich ausschließlich in Münster. Im Jahre 1932 bestand ich das erste und im Jahre 1933 das zweite Verbandsexamen für Chemiker. Anschließend arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck an der vorliegenden Dissertation.